

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-79749

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 23 C 4/06

識別記号

庁内整理番号

6686-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)4月4日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 耐食性コーティング層の形成方法

⑮ 特 願 平1-212941

⑯ 出 願 平1(1989)8月21日

⑰ 発 明 者 伊 藤 義 康 神奈川県横浜市鶴見区末広町2-4 株式会社東芝京浜事業所内

⑱ 発 明 者 石 渡 裕 神奈川県横浜市鶴見区末広町2-4 株式会社東芝京浜事業所内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 則 近 憲 佑 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐食性コーティング層の形成方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 基材表面にアルゴン雰囲気中での減圧プラズマ溶射にてきわめて緻密(気孔率2%以下)な下地コーティング層を施した後、大気性プラズマ溶射にてポーラス(気孔率3ないし10%)な耐食コーティング表面層を設けることを特徴とする耐食性コーティング層の形成方法。

2. 基材表面に薄板の拡散接合にて気孔率2%以下の緻密な下地コーティング層を施した後、大気性プラズマ溶射にて気孔率3ないし10%のポーラスな耐食コーティング表面層を設けることを特徴とする耐食性コーティング層の形成方法。

3. 基材表面に薄板の爆着接合にて気孔率2%以下の緻密な下地コーティング層を施した後、大気性プラズマ溶射にて気孔率3ないし10%のポーラスな耐食コーティング表面層を設けることを特徴とする耐食性コーティング層の形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は溶融活性金属に対する耐食性及び耐熱性を有するコーティング層の形成方法に関する。

(従来の技術)

一般に高温物質と接して設けられる耐熱性部材は、特に高温物質の化学的活性が強く耐熱性部材と反応するおそれがあるときには、耐熱部材の基材の高温物質と相対する側に高温物質と反応し難い物質からなるコーティング層を設けることが行なわれる。基材の材料は、たとえば溶融点の高いTa、Nb、W、Mo等の金属あるいは、それらを主成分とする合金であり、コーティング層は、たとえば酸化ジルコニウム、酸化イットリウム等のセラミック材料を大気プラズマ溶射あるいは減圧プラズマ溶射等によって基材上に施したものが用いられる。ここにおいて、例えば、活性金属(ウラン、チタン等)を加熱溶解して蒸発させると、この金属蒸気が外に漏れない様に封じ込める

ための封入容器、さらに蒸発させ金属を回収する回収板などが高温の活性金属蒸気にさらされるため、構成材料には、上記した様な耐熱、耐食用のコーティングが施されている。更に、この様なセラミックスコーティング層が設けられた部材では、基材とセラミックスとの熱膨張係数差によって生じる熱応力によってセラミックス層がはく離する恐れがある。そこでこれを防止するために、セラミックスのコーティング層と基材との間に、両者の中間的熱膨張係数を有する高融点金属またはセラミックスの下地コーティング層を設けることが一般に行われている。

一例として、第3図に示す様な構造の耐食コーティング被膜が挙げられる。この被膜は、グラファイトによって形成された板材1の片面に、Nbの下地コーティング層2を施し、更にその上に酸化イットリウムセラミックスコーティング層3が設けられたものである。この耐食面側にはチタン蒸気が付着し、液相となって流れ、一方、この基材自体はチタンが液相で流れる様に1600℃に加

および下地コーティング層2と耐食コーティング層3は、それぞれ化学反応を伴わず単に機械的に結合しているのみであり、その密着性が比較的低いからである。

更に、上記コーティング層2および3は、気孔率で5～20%の空孔を有していることから、T1溶融5が気孔6内に浸透し、下地コーティング層2や基材1と接触して溶融し、場合により反応して、耐食コーティング層3を剥離させるとともに基材1を浸蝕する虞れがあった。

本発明の目的は、上記課題を解決することであり、溶融活性金属に対する耐食性および耐熱性を著しく向上させたコーティング層の形成方法を提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

##### （課題を解決するための手段）

上記課題を解決するため本発明は、基材表面にアルゴン雰囲気中で減圧プラズマ溶射法により気孔率2%以下の緻密な下地コーティング層を施した後に、大気性プラズマ溶射により気孔率3～

熱されている。

従来、このような下地コーティング層2およびセラミックス層3は、大気中プラズマ溶射法によって厚さ0.1～5.0mm程度に形成され、それらのコーティング層2および3は、第3図(a)に示されるように、通常、その内部に気孔率で5～20%程度の気孔を有している。

#### （発明が解決しようとする課題）

上記の様な構成のセラミックスコーティング層被膜でチタン蒸気が付着すると、基材との間で、温度差は700～1200℃となる。その際、耐食層のセラミックスコーティング層材 $Y_2O_3$ の熱伝導率は、基材1のグラファイトに比べ著しく小さいため、この温度差のほとんどは耐食コーティング層3において生ずることとなる。るつぼの厚さ方向の温度分布の一例は第3図(b)に示す通りである。したがって、この温度差による熱応力が発生し、この熱応力はコーティング層3の剥離もしくは破壊を招く虞れがある。即ち、このような従来のるつぼにおいては、基材1と下地コーティング層2、

10%のポーラスな耐食性コーティング表面層を設ける。

また、下地コーティング層の形成を薄板の拡散接合又は爆着接合によって行なう。

#### （作 用）

基材1の内表面に高融点金属の下地コーティング層2をArガス雰囲気中で減圧プラズマ溶射法によって形成する結果、コーティング層の密着強度が高くなる。大気中プラズマ溶射法であると、存在する酸素によって基材の表面にコーティング層の密着強度を低下させる酸化被膜を形成してしまうが、Ar雰囲気中でプラズマ溶射を行うと、この様な酸化被膜の形成を防止できるとともに、溶射被膜中への酸化物等の巻き込みも防止できる。また、Ar雰囲気中であると、大気中プラズマ溶射法によった場合のように、酸素および窒素を吸収して高融点金属が脆化することもない。さらにまた減圧下であると、プラズマを長い距離形成でき、溶射材料を溶融、加速しやすいため、形成された被膜の気孔形成を抑えることができ、低い気

孔率を有した下地コーティング層を形成することが可能である。

また、この下地コーティング層の形成の前に、基材1の表面をスパッタリング・クリーニングして、表面を清浄化して酸化被膜形成の影響低く抑ええることも出来る。

本発明においては、その下地コーティング層の気孔率が2%以下となり、溶融金属の基材への浸透を有効に防止することができる。さらに被膜の密着強度の飛躍的な向上、ならびにTa、Nbなど比較的延性のある材料の場合には、脆化、硬化が生じないことから、熱応力緩和を有効に行うことが可能となり耐熱サイクル特性の向上などが可能となる。

同様の作用は、下地コーティング層として薄板を基材表面に拡散接合、あるいは爆着接合することによっても得ることができる。

また、最外面の耐食セラミックスコーティング層については、大気中プラズマ溶射を施すことで気孔率3~10%の被膜を得ることが出来、溶融金

属の浸透防止に関しては十分な防止効果を示すとともに、熱サイクルに対しても優良な耐性を有する被膜を得ることができる。

また、これらの耐食コーティングは、比較的板厚の薄い板材表面に適用する場合高温使用状態、あるいはコーティング施工終了時に、線膨張係数差によって生じる熱応力のために、大きな変形を生じることがある。この様な場合には、熱応力をバランスさせるため、耐食性を要求されるのが片面側のみであっても基材両面に耐食コーティングを施すことが有効である。

#### (実施例)

以下、本発明の一実施例を図面を参照して説明する。第1図は耐食性コーティング層を設けた板材の基本的構成を示す断面図である。1は基材、2は下地コーティング層、3は耐食コーティング層、4は加熱面、5は溶融金属、6は気孔である。本発明の基材は、W、Ta、Mo、Nb、Re、Hgおよびこれらを主成分とする合金から選択された少なくとも1種類からなることが好ましい。

下地コーティング層2は基材1と耐食セラミックスコーティング層3との中間的熱膨張係数を有する高融点金属から成るのが好ましく、具体的には、W、Ta、Nb、Re、Hfおよびこれらを主成分とする合金から選択された1種から成るものであることが好ましい。但し、中間的な熱膨張係数を有する材料がない場合に、それらを複数枚積層することで等価な熱膨張係数が中間的な値を示す様に調整したものも使用することができる。

この下地コーティング層2は、Ar雰囲気中の減圧プラズマ溶射法によって行われる。この減圧プラズマ溶射法については、総説もしくは成書を参照すれば良く、例えば日本溶射協会編「溶射ハンドブック」等が挙げられる。

この際の溶射条件などは、本発明の効果が得られる範囲であれば特に限定されないが、例えば減圧とは、50mbar~200mbar程度が好ましい。

気孔率2%以下の緻密化された下地コーティング層2は、例えば上記したような方法によって実現できる。

本実施例においては、この下地コーティング層2の形成に先立って、基材1の少なくとも内表面をスパッタリング・クリーニングすることが有効である。即ち、酸化され易い高融点金属よりなる基材1表面には層間密着性を低下させる酸化被膜が形成されている可能性がある。そこでこの酸化被膜をスパッタリング・クリーニングによって除けば、更に層間密着性を向上させる事が可能となるからである。

その後、下地コーティング層2の上に更に耐食コーティング層3を設ける。この耐食コーティング層3はセラミックスから成るものであり、具体的には溶融金属に対して反応開始温度が出来るだけ高いものが良く、例えば $Y_2O_3$ 、 $ThO_2$ 、 $UO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Sc_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$ およびこれらを主成分とする複酸化物から選択される少なくとも1種からなるものが好ましい。

この耐食コーティング層3の形成は、従来と同様に大気中でのプラズマ溶射法によるのが好まし

第 1 表

溶射方法		実施例 1	比較例 1	比較例 2
		大気中 プラズマ溶射	Ar 中減圧 プラズマ溶射	大気中 プラズマ溶射
気孔率	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 層	9.8 %	3.8 %	11.2 %
	Ta 層	0.9 %	0.8 %	8.9 %
密着強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		222	298	125

い。それでは、酸化物としてのセラミックスは、減圧プラズマ溶射によって脱酸素し安定なセラミックス被膜を形成せず、緻密な被膜は繰り返しの加熱に対する耐性に劣る場合があるからである。

以下に上記実施例に基づく実験結果について説明する。

Ta から成る薄板基材（厚さ 1 mm）の板面に Nb からなる下地コーティング層 2 を減圧プラズマ溶射で、および Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から成る耐食コーティング層 3 を大気プラズマ溶射により施工した。このコーティング層 2 および 3 の形成は第 1 表に示す様な溶射法によった。

以下余白

具体的な電流、電圧、溶射距離等の条件は、適宜選択して決定した。例えば、実施例 1 および比較例 2 における Ta 層 2 の減圧プラズマ溶射法による形成は 150mbar の Ar ガス雰囲気中で、電流 750 A、電圧 63 V および溶射距離 270 mm の条件下で、また実施例 1 および比較例 1 における Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層 3 の形成は大気中で、電流 750 A、電圧 49 V および溶射距離 120 mm の条件下で行った。溶射膜厚は、Ta の場合 100 μm、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の場合 100 μm とした。

これらの実施例 1 と比較例 1 および 2 の気孔率

の測定結果、および ASTM C633-69 に従って実施した被膜の密着強度測定結果は第 1 表に示す通りである。

下地コーティング層 2 としての Ta 層、耐食コーティング層 3 としての Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層は、ともに減圧プラズマ溶射法で形成することにより緻密化することがわかる。すなわち Ta 層では大気中プラズマ溶射法にかえて減圧プラズマ溶射法によれば、気孔率は、8.9% から 0.9~0.8% まで低減された。

さらに密着強度については、下地コーティングを減圧プラズマ溶射することで 125 kgf/cm<sup>2</sup> から 222~298 kgf/cm<sup>2</sup> まで向上している。

さらにこれらの耐食コーティング材について、室温-1500 K-室温、の熱サイクル試験を行った。試験結果は、第 2 表に示される通りである。ここで減圧プラズマ溶射法によって形成された Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層は、大気中プラズマ溶射法によったものに比較して、繰り返し加熱に対する耐性に劣ることがわかる。

第 2 表

サイクル数	実施例 1	比較例 1	比較例 2
試験前	割れ無し	割れ無し	割れ無し
1	割れ無し	割れ有り	割れ無し
3	割れ無し	割れ有り	割れ無し
6	割れ無し	割れ有り	微小割れ有り
10	微小割れ有り	割れ有り	微小割れ有り

また、第 2 図には、実施例 1、比較例 1 および 2 の各被膜上において、ウランを 1700℃、1 hr 溶融することによって耐溶融金属とのぬれ性、反応性を試験した結果を示す。減圧プラズマ溶射を中間層に用いた場合には、実験終了後凝固したウランは、耐食コーティング被膜とくっつかずに容易に除去できた。しかしながら、中間層を大気プラズマ溶射した場合には、ウランは被膜と強固に付着し、中間層内にウランが浸透し、基材とも反応が見られた。

以上の様にして被膜の密着強度、熱サイクル特性、耐食性に優れたコーティング被膜として、実施例 1 が選ばれた。

他の実施例として、薄板の Ta の拡散接合によ

りNb基材表面に接合(真空度  $10^{-6}$  torr, 加熱温度  $1200^{\circ}\text{C}$ , 加圧力  $1000\text{ kgf/cm}^2$ )し、表面層を大気プラズマ溶射することによっても、密着強度  $456\text{ kgf/cm}^2$  が得られ、耐食性、熱サイクル特性ともに、中間層を減圧プラズマ溶射した場合と同等であることが確認された。

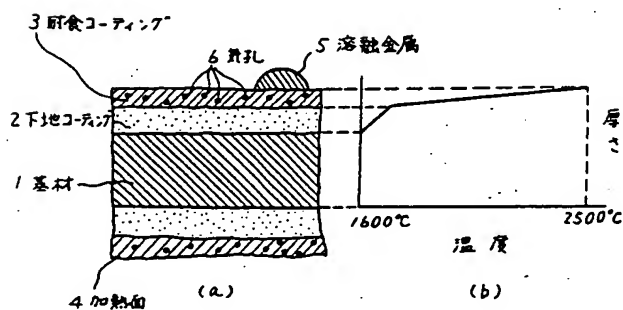
また、同様に中間層を爆着接合により接合することによっても同様の効果を得ることが可能である。

#### 〔発明の効果〕

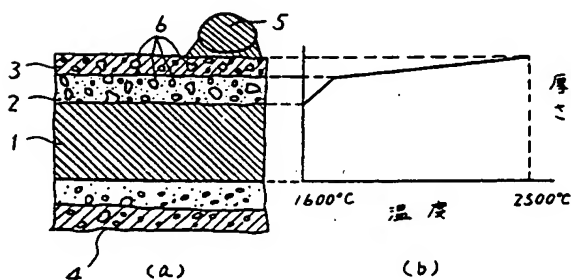
以上述べたように本発明によれば、長時間かつ繰り返し溶融金属が付着、あるいは流れる場合の耐久性を向上できる耐食性コーティング層の形成方法を提供することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る耐食性コーティング層を設けた片面加熱の基材の断面図、第2図は本発明の実施例と比較例の溶融金属耐食性に関する試験結果の説明図、第3図は従来方法によるコーティング層を設けた片面加熱の基材の断面図を示す。



第1図



第3図

- 1…基材、 2…下地コーティング  
3…耐食コーティング、 4…加熱面  
5…溶融金属、 6…気孔

代理人 弁理士 則 近 憲 佑  
同 弟子丸 健

大気プラズマ溶射	大気プラズマ溶射	
大気プラズマ溶射	大気プラズマ溶射	
減圧プラズマ溶射	減圧プラズマ溶射	
減圧プラズマ溶射	減圧プラズマ溶射	
表面層 Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	中間層 Ta	EPMA 分析結果